

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-169986

(43)Date of publication of application : 05.07.1989

(51)Int.Cl.

H01S 3/18

(21)Application number : 62-328021

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 24.12.1987

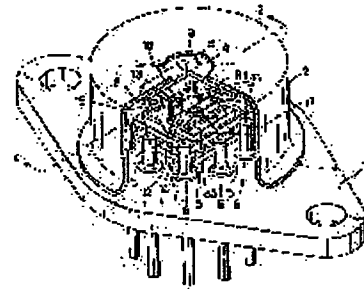
(72)Inventor : YAMAGUCHI NOZOMI
MAEDA KOICHI
MIYAHARA HIROYUKI
MAKIGUCHI SHIGEE
ASANO SADAYOSHI

(54) SEMICONDUCTOR LASER

(57)Abstract:

PURPOSE: To prevent the generation of the accident of a short circuit due to the sag and deflection of a connecting wire by fixing a wiring substrate joining an electrode for a semiconductor laser element and an electrode leading-out lead to a heat sink.

CONSTITUTION: A wiring substrate 10 and an L-shaped metallic piece 14 are interposed among an electrode for a semiconductor laser element 9 and electrode leading-out leads 5 as relay means. A wiring substrate 12 is interposed among each electrode for a photo-diode 13 for monitor and the electrode leading-out leads 5 as a relay means. Accordingly, the length of connecting wires 11 connecting the semiconductor laser element 9 and the electrodes for the photo-diode 13 for monitor and the electrode leading-out leads 5 may be shortened, thus eliminating the possibility of the generation of the accidents of short circuits due to contacts with other members by the sag and due to deflection of the connecting wires.



⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-37101

⑬ Int. Cl.⁵C 01 B 13/14
C 23 C 18/30
H 01 B 12/06

識別記号

Z A A Z
Z A A
Z A A

庁内整理番号

6939-4G
8722-4K
8936-5G※

⑭ 公開 平成3年(1991)2月18日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 MOCVD法による酸化物超電導体の製造方法

⑯ 特 願 平1-169986

⑰ 出 願 平1(1989)7月3日

⑱ 発 明 者 内 川 英 興 兵庫県尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社
材料研究所内⑲ 発 明 者 松 野 繁 兵庫県尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社
材料研究所内⑳ 発 明 者 江 川 邦 彦 兵庫県尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社
材料研究所内㉑ 出 願 人 超電導発電調速機・ 大阪府大阪市北区西天満5丁目14番10号 梅田UNビル
材料技術研究組合㉒ 代 理 人 弁理士 曾我 道照 外4名
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

MOCVD法による酸化物超電導体の製造方法

2. 特許請求の範囲

有機金属(MO)原料中、原料加熱中および輸送中の少なくともいずれかの場合に原料に希釈を混入もしくは接触させる工程を有するMOCVD法による酸化物超電導体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

この発明は有機金属化学気相蒸着(MOCVD)法を用いた酸化物超電導体の製造方法に関するものである。

[従来の技術]

最近、液体窒素温度(77K)以上で超電導状態を示すY-Ba-Cu-O系やBi-Sr-Ca-Cu-O系の酸化物超電導体を各種の方法で作製することが盛んに行われてきた。その中で有機金属化合物原料を用いるMOCVD法は一般に合成速度が速い、連続合成が可能、自由な形状物上に合成できる、厚膜状に

合成できる、などの利点から酸化物超電導体のデバイス化および材料化に有力な手法と見られ、広く検討されている。しかし、実際に従来のMOCVD法を用いた場合、応用物理学会誌(Applied Physics Letters)54巻、386ページ(1989)および日本応用物理学会誌(Japanese Journal of Applied Physics Letters)27巻、1205ページ(1988)にあるように、原料の加熱温度を高く(特にBa等の希土類原料は260-300℃)設定しなければ合成は行えなかった。これは、応用物理学会誌(Applied Physics Letters)53巻、1750ページ(1988)に指摘されているように、代表的なMO原料は一般に非常に気化しにくいことに起因するものであった。

[発明が解決しようとする課題]

以上のような従来のMOCVD法による酸化物超電導体の製造方法は、原料の難気化性に伴ってCVD反応部へ多量の原料を安定に輸送することは不可能であるため、良好な特性を有する酸化物超電導体の高速合成ならびに厚膜合成ができないという大きな問題点があった。さらに、従来の方

法では合成（反応）時間を連続的に長くして膜厚を厚くした場合にも、その厚膜は組成が不均質になるために超電導性を示さない、臨界温度が低い、臨界電流密度が小さい、などの欠点がさげられなかった。

この発明は上記の問題点を解消するためになされたもので、MO原料を多量に、かつ、安定に反応部へ輸送することができるとともに、合成した超電導体が良好な特性を示すこと、さらにはこれにより酸化物超電導体の高速合成および厚膜合成が行えるMOCVD法による酸化物超電導体の製造方法を得ることを目的とする。

【課題を解決するための手段】

この発明に係るMOCVD法による酸化物超電導体の製造方法は、MO原料中、原料加熱中、および輸送中の少なくともいずれかの場合において、原料に溶剤を混入もしくは接触させる工程を有するものである。

【作用】

この発明においては、MO原料に混入もしくは

膜が得られた。これをX線回折により結晶性および配向性を調査し、四端子法により臨界温度ならびに臨界電流密度を測定した。また、蛍光X線分析による基板への堆積量結果からこの場合の合成速度を計算で求めた。

比較のため、上記と同一の原料および合成条件を用いて溶剤の混入を行わない従来のMOCVD法により、同一組成の酸化物超電導体の合成を行ったところ、YとCuについては基板上的への堆積が認められたが、Baについては堆積が全く認められず、210℃の加熱では気化が生じないことが判明した。そこで、従来法については原料の加熱温度をY：180℃、Ba：300℃、Cu：150℃に設定し直して合成を行い、この実施例と同様に、反応後酸素気流中で室温まで自然放冷を行って0.6ミクロンの厚さの膜を得た。この膜についても同様に、膜質および超電導特性の測定を行った。これらの結果を第1表に示す。

特開平3-37101(2)

接触させる溶剤の作用の詳細については不明であるが、原料に溶剤が作用することによって低温加熱においてもそれが多量に気化され、かつ、安定に反応部へ送り込まれるという働きをなすものと考えられる。

【実施例】

（実施例 I）

ちつの原料加熱系統を有する通常のCVD装置を用い、本発明の方法によるイットリウム系酸化物超電導体であるYBa₂Cu₃O_{7-x}を酸化マグネシウム基板上に合成する実験を行った。原料としては、Y、Ba、Cuのアセチルアセトナート誘導体を用い、これに溶剤であるエチルアルコールをそれぞれ1/10の重量比に混入させたものを使用した。合成条件としては、原料の加熱温度をY：156℃、Ba：210℃、Cu：145℃に設定し、キャリアガスはアルゴン、反応ガスは酸素で、反応部（炉）内圧力は7 Torr、基板温度は850℃に保持して30分間反応を行った。反応後、酸素気流中で室温まで自然放冷を行ったところ、膜厚3ミクロンの酸化物

第 1 表

	膜厚 (nm)	合成速度 (1nm/時)	配向性	臨界温度 (K)	臨界電流 (A/cm ²)
本発明方法	4.3	9.5	C軸	85	1230
従来方法	0.4	0.8	C軸	78	125

第1表から明らかなように、この実施例によれば、従来の製造方法よりも低温加熱によっても合成速度が約10倍速くなると同時に、臨界温度および臨界電流特性が従来の方法による膜と比べるとはるかに良好となる。

（実施例 II）

実施例Iと同一のCVD装置を用い、BiトリブトキシドおよびSr、Ca、Ceのジビロイルメタネート誘導体を原料として用い、これらをそれぞれ185℃、190℃、180℃、120℃に加熱しながら、この中にキャリアガスのアルゴンと共に溶剤である水およびエチルエーテル（混合重量比5：1）の蒸気を

特開平3-37101(3)

流入させて接触させた。その他の条件は実施例Ⅰとまったく同様にして、この発明の方法によるビスマス系酸化物超電導体の合成を行った。比較のため、溶剤を添加しない従来の方法による合成も行った。ただし、実施例Ⅰと同様の理由により、各Mの原料の設定温度はそれぞれこの発明の場合よりも高い145℃、220℃、185℃、130℃に保持した。上記2つのサンプルの特性を第2表により示す。

第 2 表

	膜厚 (nm)	合成速度 (1nm/時)	配向性	臨界温度 (k)	臨界電流密度 (A/cm ²)
本発明方法	4.9	9.8	〇軸	95	1840
従来方法	9.9	1.1	〇軸	79	220

第2表から、実施例Ⅰの場合と同様に、この発明の方法による酸化物超電導体は従来の製造方法によるものよりも低温加熱であるにもかかわらず合成速度が約8倍速くなると同時に、臨界温度お

さらに、この発明では、上記の溶剤をCVD反応前であればどのような形でMの原料と混合もしくは接触させても良い。例えば、実施例のように原料中に混入させてもよく、キャリアガスとともに原料中に流入または接触させてもよい。

また、この発明で用いるMの原料としては、金属のアセチルアセトネート、ジヒバロイメタネート、アルコキシド、ヘキサフルオロアセチルアセトネート、ペンタフルオロプロパノイルジヒバロイメタネート、シクロペンタジエニルおよびそれらの誘導体ならびに他の有機金属錯体をも使用可能である。

〔発明の効果〕

以上のように、この発明によれば、Mの原料中、原料加熱中および輸送中の少なくともいずれかの場合において、原料に溶剤を混入もしくは接触させる工程を有する製造方法であるので、Mの原料を多量に、かつ、安定に反応部へ輸送することができるとともに、合成した超電導体が良好な特性を示し、さらにはこれにより酸化物超電導体の高

よび臨界電流特性が従来の方法によるものよりもはるかに良好であることが明らかである。

実施例ⅠおよびⅡにおいて、従来方法による酸化物超電導体の合成速度が低い理由は、Mの原料が気化しにくく、かつ、安定に輸送されにくいことに起因するものと考えられる。そして、これら従来方法によるサンプルの超電導特性が良好でない主な原因は、C軸配向しているにもかかわらず、各原料の不安定輸送に起因する合成膜中における組成の不均質性であると推定される。

この発明で用いる溶剤の効果は明らかでないが、用いる溶剤としてはエチルアルコール、メチルアルコール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類、メチルエーテル、エチルエーテル、メチルエチルエーテルなどのエーテル類、ジメチルケトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、ジメチルアミン、ジエチルアミンなどのアミン類、水および蒸水等の有機から無機に亘る多くの溶剤を用いることが可能であることを実験によって確認した。

連合成および厚膜合成を行うことができる効果がある。

代 理 人 曾 我 道 昭

特開平3-37191(4)

第1頁の続き

⑤Int. Cl. 5	識別記号	庁内整理番号
H 01 B 13/00	HCU Z	7364-5G
H 01 L 39/24	ZAA B	8728-5F
// C 01 G 3/00	ZAA	8216-4G

⑥発明者 吉 崎 淳 兵庫県尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社
材料研究所内